

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-53920

(43) 公開日 平成7年(1995)2月28日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C O 9 D 201/06	PDK			
161/20	PHK			
175/04	PHR			

審査請求 有 請求項の数13 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平6-120448  
(62) 分割の表示 特願昭63-96660の分割  
(22) 出願日 昭和63年(1988)4月19日  
  
(31) 優先権主張番号 0 4 9 , 2 3 6  
(32) 優先日 1987年5月13日  
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 593153819  
ビービージー インダストリーズ, イン  
コーポレイテッド  
PPG INDUSTRIES, IN  
C.  
アメリカ合衆国 ペンシルベニア 15272  
ピッツバーグ, ワン ビービージー  
プレイス (番地なし)  
(72) 発明者 サリヤ クマー ダス  
アメリカ合衆国 ペンシルベニア 15238  
ピッツバーグ, バーグ ドライブ 110  
(74) 代理人 弁理士 山本 秀策

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性塗料組成物

(57) 【要約】

【目的】 硬度、耐溶剤性、耐湿性、および耐酸エッチング性に優れた塗膜を与える硬化性塗料組成物を提供する。

【構成】 水酸基含有ポリマーと、該ポリマーの水酸基と反応し、かつ硬化生成物を形成するのに十分な量で存在する硬化剤とを含有する硬化性塗料組成物。上記水酸基含有ポリマーは、フリーラジカル開始剤と、必要に応じて連鎖移動剤との存在下で、以下の反応成分を加熱することにより調製される：

(A) 重合可能な  $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸；および (B) 少なくとも5個の炭素原子を有し、該(A)とは重合しない、グリシジルエステルまたはグリシジルエーテルであるエポキシ化合物。上記(A)および(B)の量は反応成分の少なくとも80重量%であり、(B)のエポキシ基に対する(A)の酸基の当量比は少なくとも1:1である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水酸基含有ポリマーと、該ポリマーの水酸基と反応し、かつ硬化生成物を形成するのに十分な量で存在する硬化剤とを含有する硬化性塗料組成物であつて、該水酸基含有ポリマーが、フリーラジカル開始剤と、必要に応じて連鎖移動剤との存在下で、以下の反応成分を加熱することにより調製される組成物：

(A) 重合可能な  $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸；および(B) 少なくとも 5 個の炭素原子を有し、該(A)とは重合しない、グリシジルエステルまたはグリシジルエーテルであるエポキシ化合物、ここで、該(A)および(B)の量は反応成分の少なくとも 80 重量％であり、該(B)のエポキシ基に対する該(A)の酸基の当量比は少なくとも 1 : 1 である。

【請求項 2】 前記水酸基含有ポリマーの水酸基価が少なくとも 130 である、請求項 1 に記載の硬化性塗料組成物。

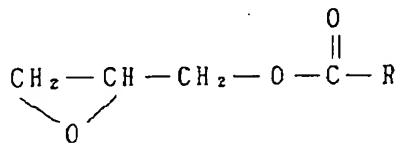
【請求項 3】 前記水酸基含有ポリマーの重量平均分子量が 15,000 を下まわる、請求項 1 に記載の硬化性塗料組成物。

【請求項 4】 前記重合可能な  $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸が、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、およびこれらの混合物でなる群から選択される、請求項 1 に記載の硬化性塗料組成物。

【請求項 5】 前記エポキシ化合物が、8～30 個の炭素原子を有するカルボン酸のグリシジルエステルである、請求項 1 に記載の硬化性塗料組成物。

【請求項 6】 前記グリシジルエステルが以下の構造を有する、請求項 5 に記載の硬化性塗料組成物：

【化 1】



ここで、R は 4～26 個の炭素原子を有する第 3 級の脂肪族炭化水素基である。

【請求項 7】 前記 R が 8～10 個の炭素原子を有する、請求項 6 に記載の硬化性塗料組成物。

【請求項 8】 前記反応成分が他の共重合可能な  $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマーを含み、該モノマーが、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノカルボン酸のアルキルエステルであつて、アルキル基に 1～12 個の炭素原子を有するアルキルエステル；エチレン性不飽和モノカルボン酸のヒドロキシアリルエステルであつて、ヒドロキシアリル基に 2～3 個の炭素原子を有するヒドロキシアリルエステル；およびこのようなモノマーの混合物；でなる群から選択される、請求項 1 に記載の硬化性塗料組成物。

【請求項 9】 前記他の共重合可能な  $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン

性不飽和モノマーが前記反応成分の 15 重量％を下まわる量で存在する、請求項 8 に記載の硬化性塗料組成物。

【請求項 10】 前記硬化剤がアミノプラストである、請求項 1 に記載の硬化性塗料組成物。

【請求項 11】 前記硬化剤がポリイソシアネートである、請求項 1 に記載の硬化性塗料組成物。

【請求項 12】 前記反応成分(B)のエポキシ基に対する前記反応成分(A)の酸基の当量比が 1 : 1 を越える、請求項 1 に記載の硬化性塗料組成物。

【請求項 13】 前記反応成分(B)のエポキシ基に対する前記反応成分(A)の酸基の当量比が 1 : 1 を越え、10 : 1 までの範囲である、請求項 12 に記載の硬化性塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマーから調製される水酸基含有ポリマーを含む塗料組成物の分野におけるものである。特に、本発明は、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和酸とエポキシ化合物とを反応させることにより調製される低分子量ポリマーを含む塗料組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】固型分が多いかまたは有機溶剤が少ない塗料組成物は塗料産業においてますます重要になりつつある。何故なら、中央政府および地方自治体は塗料から溶剤が揮散することを低減させるように要求しているからである。必要とされる高い固型分を得るために、樹脂結合剤は通常、低分子量ポリマーである。このようなポリマーは比較的流動的な粘性を有し、少量の有機溶剤を用いるかまたは有機溶剤を用いずに処方することができる。これらポリマーは塗料としての良好な塗布特性に必要な流動度をも有する。残念なことに、低分子量ポリマーから調製された塗料は、しばしば物理的性質および化学的性質が劣る。これは、特に低分子量の水酸基官能性コポリマーと硬化剤（例えば、アミノプラスト樹脂）とから調製される熱硬化性のアクリル系塗料組成物に関する場合である。特定の理論に束縛されることを意図するものではないが、水酸基含有アクリル系モノマーが非官能性アクリル系モノマーに比べて反応性がかなり高いため、ポリマー鎖の多くは水酸基を有さないと考えられる。その結果、これら非官能性ポリマー種は、架橋部位を有さないため、硬化した塗膜中における結合は弱い。

【0003】原理的には、水酸基含有モノマー（例えば、アクリル酸ヒドロキシプロピルおよびメタクリル酸ヒドロキシエチル）のみからポリマーを調製し、すべてのポリマーが確実に水酸基を有するようにすることは可能であるが、実際には不可能である。このようなポリマーは、溶解度が限られており、親水性であるため、産業的に塗料に応用するのに有用ではない。これらポリマーは、湿度に対して非常に鋭敏であるため、産業的に塗料

に應用するのには有用ではない。

#### 【0004】

【発明の要旨】本発明によれば、水酸基含有ポリマーおよびそれを含む硬化性塗料組成物が提供される。このポリマーは、フリーラジカル開始剤と、必要に応じて連鎖移動剤との存在下にて、以下の反応成分を、該ポリマーおよび該成分が溶解し得る有機溶媒中で加熱することにより調製される：

(A) 重合可能な $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸基含有モノマー；および(B) 該(A)と重合しない、少なく

とも5個の炭素原子を有する、グリシジルエステルまたはグリシジルエーテルであるエポキシ化合物。

【0005】上記の(A)および(B)は反応成分の少なくとも80重量%に達し、(B)のエポキシ基に対する(A)の酸基の当量比は少なくとも1：1である。

【0006】本発明は、実質的にすべてのポリマー鎖が多数の水酸基を有し、そのことにより最適の硬化反応を与えることを保証する；また、これらポリマーは良好な溶解度を有し、そして親水性ではない。このことは、これらポリマーを主成分とした塗料による硬化塗膜が良好な耐湿性を有することから明らかである。

【0007】 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸およびエポキシ化合物は、重合反応の前に予めエステル化され得る。得られた反応生成物はフリーラジカルにより開始される重合方法で重合され得る。あるいは、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸およびエポキシ化合物は同時にエステル化させ、かつ重合させ得る。

【0008】適当な硬化剤（例えば、アミノプラスト）と処方した場合、得られたポリマーは以下の優れた特性を有する硬化塗膜を与えることが見い出されている。その優れた特性とは、硬度、耐溶剤性、耐湿性、および耐酸エッチング性である。酸エッチングは大気が酸性である地方では次第に問題となりつつある。また、少し驚くべきことに、本発明の水酸基含有ポリマーと、アミノプラストおよびポリイソシアネート硬化剤とを含有する固型分の多い熱硬化性塗料組成物は、塗料として塗布し硬化させた場合には、顕著な光沢と像の鮮明度(DOI)とを有する。ここで、像の鮮明度とは、硬化した塗膜が鮮明で輪郭のはっきりした像を映す能力を意味する。この組成物は最初の上塗りおよび修復コートのような自動車のトップコートとして有用である。

#### 【0009】

【発明の構成】本発明の水酸基含有ポリマーを調製する際に用いられる反応成分は、重合可能な $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸、および該 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸と重合しない、少なくとも5個の炭素原子を有するエポキシ化合物である。

【0010】重合可能な $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和酸の例には、モノカルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸）；ジカルボン酸（例えば、イタコ

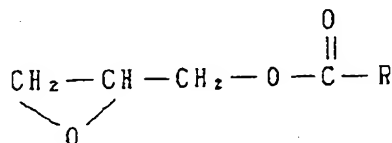
ン酸、マレイン酸、フマル酸）；ジカルボン酸のモノエステル（例えば、マレイン酸モノブチル、イタコン酸モノブチル）などがある。モノカルボン酸、特にアクリル酸およびメタクリル酸が好ましい。

【0011】エポキシ化合物は5個以上の炭素原子を有するものであって、上記の $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和酸と重合しないものである。言い換えると、このエポキシ化合物は $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和を有せず、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和酸とのフリーラジカルにより開始される重合反応において沈殿しない。このようなエポキシ化合物の例は、グリシジルエステルおよびエーテルであって、好ましくは8～30個の炭素原子を有するものである。グリシジルエーテルの例には、アルコールおよびフェノールのグリシジルエーテル（例えば、ブチルグリシジルエーテル、オクチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、p-（第3ブチル）フェニルグリシジルエーテル）などがある。

【0012】グリシジルエステルの例は次の構造を有するものである。

#### 【0013】

#### 【化2】



【0014】ここで、Rは4～26個の炭素原子を有する炭化水素基である。このような物質の例は、酪酸グリシジル、パルミチン酸グリシジル、ラウリル酸グリシジル、およびステアリン酸グリシジルである。好ましくは、Rは分枝状の炭化水素基であり、より好ましくは8～10個の炭素原子を有する第3級脂肪族基（例えば、ネオペンタノエート、ネオヘプタノエート、およびネオデカノエート）である。第3級脂肪族カルボン酸の市販混合物（例えば、シェルケミカルカンパニー(Shell Chemical Company)からVERSATIC ACID 991として入手可能）のグリシジルエステルが特に好ましい。グリシジルエステル自体もシェルケミカルカンパニーからCARDURA Eとして入手可能である。

【0015】他のエポキシ化合物の例は、1，2-ペンテンオキシド、スチレンオキシド、およびグリシドールである。

【0016】重合可能な $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸およびエポキシ化合物は、少なくとも1：1、好ましくは10～1：1の当量比（酸基対エポキシ基）で存在する。1：1より小さな比率では反応混合物中に未反応のエポキシ化合物が存在するため望ましくない。1：1より大きな比率では反応生成物中にカルボン酸の官能基が存在することになる。このような反応生成物はエポキシ硬化剤と結合することができ、また塩基で中和して

水ベースの組成物を形成させることもできる。10:1より大きな比率は用いることはできるが、重要な利点を与えるとは考えられない。

【0017】重合可能な $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸およびエポキシ化合物は反応成分の少なくとも80重量%、好ましくは少なくとも85重量%を構成する。残りの部分は他の重合可能な $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー（例えば、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和酸のエステル）から選択される。この $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和酸のエステルは、例えば1~12個の炭素原子を有するアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステル、ならびにアルキル基に2~3個の炭素原子を有するアクリル酸およびメタクリル酸のヒドロキシアルキルエステルがある。このようなエステルの特定例には、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、およびアクリル酸ヒドロキシプロピルがある。他の重合可能な $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー（例えば、スチレン、ビニルトルエン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリロニトリル）をモノマー混合物として用いてもよい。好ましくは、他のモノマーは反応成分の15重量%より少ない量で用いられる。本発明のポリマーは有機溶液重合の方法で調製される。ある実施態様では、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和酸およびエポキシ化合物はフリーラジカルにより開始される重合反応の前に予めエステル化される。あるいは、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和酸およびエポキシ化合物は同時にエステル化し、かつ重合させ得る。後者の反応方法は、二段階の反応に代えて一段階の反応のみを包含するので好ましい。また、反応成分を予めエステル化する場合には、通常アミンのような触媒およびフリーラジカル禁止剤の存在下で行われる。これら触媒およびフリーラジカル禁止剤は塗膜の性能（特に、色）にとって有害である。

【0018】重合反応とエステル化反応を同時に行う際には、この重合反応とエステル化反応とがほぼ同じ速度で進行することが保証されるほど十分に温度が高くなければならない。反応を行う際には、反応成分は有機溶媒中でフリーラジカル開始剤と必要に応じて連鎖移動剤との存在下にて加熱される。この有機溶媒は該反応成分と生じたポリマーとが溶解し得るものである。典型的には、エポキシ化合物を、有機酸の一部および必要に応じて連鎖移動剤と共に反応容器に充填し、不活性雰囲気下で加熱して還流する。 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和酸および必要に応じて他の $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和酸モノマー、そしてフリーラジカル開始剤を、この還流反応混合物に除々に添加する。添加が完了すれば、さらにフリーラジカル開始剤を添加し、反応混合物の温度を上昇させて反応を完結させるようにしてもよい。反応温度は、好ましくは少なくとも130℃、より好ましくは150~180℃である。この温度であれば、フリーラジカルにより開始される重合反応が、第3アミンやスズ触媒のような触媒

を添加することなくエポキシ基と酸基との間のエステル化反応と同じ速度で進行することが保証される。グリシジル化合物および $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和酸が、フリーラジカルにより開始される重合反応の前に予めエステル化される場合には、より低い温度を使用し得る。

【0019】重合反応に使用し得る有機溶媒は、沸点が少なくとも150℃、通常150~210℃であるようなものである。このような有機溶媒には、例えばケトン類（メチルアミルケトンなど）；エステル類（酢酸ヘキシルや酢酸ヘプチルなど）；グリコールエーテル類およびグリコールエステル類（プロピレングリコールモノエチルエーテルのアセートやイソブチルイソブチレートなど）が含まれる。

【0020】通常、使用される有機溶媒の量は、有機溶媒および反応成分の全重量を基準にして、約50~80重量%である。

【0021】フリーラジカル開始剤の例としては、重合反応の媒体に溶解し得るものであり、例えばアゾビス（イソブチロニトリル）、アゾビス（ $\alpha$ 、 $\gamma$ -ジメチルバレロニトリル）、過安息香酸第3ブチル、過酢酸第3ブチル、過酸化ジ第3ブチル、および過酸化ベンゾイルが挙げられる。フリーラジカル開始剤は、重合可能な $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマーの全重量を基準にして、通常約0.1~10重量%の量で存在する。

【0022】連鎖移動剤の例としては、第3ドデシルメルカプタンのようなアルキルメルカプタンがある。使用する場合には、これら材料は重合可能な $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマーの重量を基準にして、5重量%までの量で存在する。

【0023】本発明のポリマーは、水酸基価が少なくとも100、好ましくは135~168(固型分100%)であり、重量平均分子量(Mw)が好ましくは15,000より小さく、より好ましくは約1,000~6,000である。Mwが15,000を越えると、得られたポリマーの粘度が高くなり、適当な塗布特性を有する塗料組成物を処方するために多量の有機溶剤を必要とするため好ましくない。ポリマーの分子量はポリスチレン標準物質を用いたゲル浸透クロマトグラフィーにより測定される。従って、得られたものはポリスチレンナンバである。しかしながら、本発明の目的に対しては、これらの値は分子量であるとみなす。

【0024】ポリスチレンを標準物質として用いて重量平均分子量を測定する際には、ウォーターズアソシエイツ(Waters Associates)のゲル浸透クロマトグラフモデル201を使用した。4つの $\mu$ -スチラゲル( $\mu$ -Styragel)カラムを用いた。各カラムの寸法は長さが30cmであり内径が7.8mmである。検出器として示差屈折計を用いた。カラムは、細孔サイズに従って、 $10^4$ オングストローム、 $10^3$ オングストローム、500オングストローム、そして100オングストロームの順に配置した。 $10^4$ オングストロームのカラムを第1のカラムとした。溶媒と

してはテトラヒドロフランを用い、流速は2.0ml/分とした。カラムの品質は、 $\alpha$ -ジクロロベンゼンで決定される「理論プレート数」により確認する。理論プレート数が3,000/30cm越えるようなカラムを使用した。

【0025】ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により分子量を決定するためには、まずポリスチレン標準物質を用いて装置を校正する。使用したポリスチレン標準物質はプレッシャーケミカルズカンパニー(Pressure Chemicals Company; ピッツバーグ, ペンシルベニア)およびウォーターズアソシエイツから入手した。ポリスチレン標準物質の分散性(分散性=重量平均分子量/数平均分子量)は1.05~1.10の範囲である。用いたポリスチレン標準物質の重量平均分子量は、110,000; 34,500; 20,000; 9,000; 4,000; 2,900; 1,000であった。検量線を得るためには、1組の1.0% (10mgポリスチレン/1.0mlテトラヒドロフラン) ポリスチレンのテトラヒドロフラン溶液を調製した。そして、0.2mlの試料をカラムに注入し、GPCクロマトグラムを得た。ポリスチレン標準物質の所定分子量に対応する各ピークの溶出量を測定し、このデータを片対数用紙(縦座標が対数目盛りであり、横座標は通常目盛りである)にプロットした。ml単位の溶出量に対する常用対数 $\log_{10}$ (分子量)の線形最少二乗プロットを検量線として用いる。分子量平均を測定すべき試料は1.0%テトラヒドロフラン溶液として調製した。ゲル粒子(もし存在すれば)を除去するために、0.5 $\mu$ mサイズのミリポア(MILLIPORE)フィルター(このフィルターはミリポアコーポレーション(Millipore Corporation)から入手可能であり、カタログ番号はFHLPO1300である)を用いて濾過した後、0.2mlの試料をカラムに注入し、そして校正を行った場合と同様の実験条件下でGPCクロマトグラムを得た。クロマトグラムを約1mlの等しい溶出容積の縦方向部分に分割する。そして、各部分の高さ(Hi)と、検量線から得られた対応分子量(Mi)とを用いて、次式に従って重量平均分子量(Mw)を計算する:

$$M_w = (\sum H_i M_i) / (\sum H_i)$$

硬化可能なまたは熱硬化性の組成物を形成させるためには、本発明のポリマーは、該ポリマーの活性水素との反応性を有する硬化剤と組み合わせる。好ましい硬化剤はアミノプラスト樹脂である。アミノプラスト樹脂はアミンまたはアミドとアルデヒドとの縮合生成物である。適当なアミンまたはアミドの例は、メラミン、ベンゾグアナミン、尿素、および類似の化合物である。一般に、生成物はアセトアルデヒドやフルフリールのようなアルデヒドから調製し得るが、用いたアルデヒドはホルムアルデヒドである。縮合生成物は用いた特定のアルデヒドに依存してメチロール基または類似のアルキロール基を含む。必要に応じて、これらメチロール基はアルコールとの反応によりエステル化させ得る。種々のアルコールが用いられるが、一般には任意のモノプロトンアルコール

が含まれる。好ましいアルコールは、1~4個の炭素原子を有する、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、およびn-ブタノールである。アミノプラストは、アメリカンシアナミドカンパニー(American Cyanamid Company)から商品名CYMELとして、およびモンサントケミカルカンパニー(Monsanto Chemical Company)から商品名RESIMINEとして入手可能である。

【0026】熱硬化性組成物は一般に約20~80重量%、好ましくは25~50重量%の水酸基含有アクリル系ポリマーと、15~50重量%、好ましくは30~50重量%のアミノプラストとを含有する; ここで、重量%は樹脂固型分の全重量を基準にしている。

【0027】アミノプラストの他に、水酸基との反応性を有するポリイソシアネートのような他の硬化剤を用いることができる。

【0028】使用し得るポリイソシアネートには以下のものがある: 脂肪族または脂環族ポリイソシアネート(例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート); 芳香族ポリイソシアネート(例えば、2, 4-および2, 6-トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート); アリールアルキルポリイソシアネート(例えば、 $\alpha$ -,  $m$ -, および $p$ -キシリレンジイソシアネート); イソホロンジイソシアネート; 上述のようなポリイソシアネートとポリヒドロキシ化合物(例えば、エチレングリコールおよびトリメチロールプロパン)とを反応させて得られるポリウレタンポリイソシアネート。イソシアヌレート基、アロファネート基、またはビウレット基を有するポリイソシアネートも用いることができる。ポリイソシアネートは、水酸基1当量に対し、0.3~5.0当量のイソシアネート基が存在するような量で用いられる。

【0029】熱硬化性組成物は塗料組成物として特に有用である。塗料として用いるためには、熱硬化性組成物はクリアコートとして処方し得る。必要に応じて、顔料を含有させることができる。顔料は従来のタイプの顔料(例えば、酸化鉄、酸化鉛、クロム酸ストロンチウム、カーボンブラック、炭塵、二酸化チタン、タルク、硫酸バリウム)、着色顔料(例えば、カドミウムイエロー、カドミウムレッド、クロミウムイエロー、フタロシアニンブルー、トルイジンレッド)、および金属顔料(例えば、アルミニウム粉や金属酸化物封入マイカ)のいずれでもよい。使用する場合、塗料組成物中における顔料含有量は樹脂に対する顔料の重量比として表され、通常約0.05~0.25:1の範囲内である。

【0030】さらに、以下のような他の任意の成分を必要に応じて用いることができる: 補助剤としての水酸基含有ポリマー、充填剤、可塑剤、触媒、反応性希釈剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、流動調節剤、および他の処方添加剤。これら材料は、一般に樹脂フィルム形成成分

の全重量を基準にして、組成物の50重量%までを構成する。

【0031】本発明の水酸基含有ポリマーは、樹脂固型分が多い塗料組成物、すなわち樹脂固型分の含有量が少なくとも50重量%、通常は約50~75重量%であるような塗料組成物に処方し得る。ここで、固型分は110℃にて60分間加熱することにより測定される。

【0032】本発明の塗料組成物は、種々の素材（例えば、木、金属、ガラス、布、プラスチック、発泡体など）に、様々な塗布方法（例えば、エアスプレー塗装、エアレススプレー塗装、浸漬塗装、刷毛塗り、および流し塗り）で塗布し得る。通常、この塗料組成物はスプレー塗装により塗布される。この塗料組成物は、最初の上塗りまたは修復コートのような自動車およびトラック用のトップコート組成物として特に望ましい。

【0033】修復用塗料としては、低温、典型的には140~180°F(60~82℃)が用いられる。最初の上塗りとしては、高温、典型的には225~300°F(107~149℃)が用いられる。硬化時間は、通常10~60分間の範囲である。塗膜を硬化温度まで加熱すると、塗料は基材に接着し、架橋状態の乾燥塗膜を形成する。得られた塗膜の乾燥膜厚は、通常約0.5~2ミルである。

【0034】

【実施例】本発明の組成物は以下の実施例を参照することにより、さらに例示される。特に断らない限り、「部」は「重量部」を表す。

【0035】以下の実施例1~3は本発明による水酸基含有ポリマーの調製を示す。

【0036】（実施例1）水酸基含有アクリル系ポリマーは、パーサチック酸のグリシジルエステル(CARDURA E)、アクリル酸（エポキシ基に対する酸基の当量比は1:1）、メタクリル酸メチル、およびアクリル酸ブチルから以下のようにして調製した。

【0037】

【表1】

成 分	重量部 (g)
CARDURA E <sup>1</sup>	937.5 (75.3%)
DOWANOL PMアセテート <sup>2</sup>	107.5
メタクリル酸メチル	25.1 (2%)
アクリル酸	270.0 (21.7%)
DOWANOL PMアセテート	378.0
過酸化ジ第3ブチル	3.75
アクリル酸ブチル	12.4 (1%)

【0038】<sup>1</sup>パーサチック酸のグリシジルエステルであり、シェルケミカルカンパニーから入手可能。

<sup>2</sup>プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートであり、ダウケミカルカンパニー(Dow Chemical Company)から入手可能。

【0039】CARDURA Eと、DOWANOL PMアセテートの第1部分とを適当な反応容器に充填し、窒素雰囲気下で加熱することにより約160℃で還流した。メタクリル酸メチル、アクリル酸、DOWANOL PMアセテートの第2部分、過酸化ジ第3ブチル、およびアクリル酸ブチルを予め混合し、約3時間かけて徐々に反応容器に添加した。この際、反応容器の温度は還流による反応温度に維持した。添加が完了すれば、この反応混合物は酸価が1.32となるまで155℃にて4時間保持した。この反応混合物を室温にまで冷却したところ、70%の固型分が得られた。得られたポリマーの水酸基価は168(固型分100%)であり、重量平均分子量(Mw)は約5,300であった。

【0040】（実施例2）水酸基含有ポリマーは、CARDURA E、アクリル酸（エポキシ基に対する酸基の当量比は1:1である）、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、およびメタクリル酸ヒドロキシエチルから以下のようにして調製した。

【0041】

【表2】

11

12

成 分	重量部 (g)
CARDURA E	1107.5 (65.3%)
DOWANOL PMアセテート	127.0
メタクリル酸メチル	29.7 (2%)
アクリル酸ブチル	14.7 (1%)
アクリル酸	319.0 (21.7%)
メタクリル酸ヒドロキシエチル	147.1 (10%)
過酸化ジ第3ブチル	4.45
DOWANOL PMアセテート	502.2

【0042】CARDURA E とDOWANOL PMアセテートの第1部分とを適当な反応容器に充填し、窒素雰囲気下で加熱することにより約180℃で還流した。残りの成分を予め混合し、約3時間かけて徐々に反応容器に添加した。この際、反応容器の温度は還流温度に維持した。添加が完了すれば、この反応混合物は酸価が4.1となるまで148℃にて4時間保持した。この反応混合物を室温にまで冷却したところ、69.3%の固型分が得られた。得られたポリ

マーの水酸基価は165であり、重量平均分子量は約5,500であった。

【0043】(実施例3) 水酸基含有ポリマーは、CARDURA E、メタクリル酸メチル、およびアクリル酸(エポキシ基に対する酸基の当量比は1:1である)から以下のようにして調製した。

【0044】

【表3】

成 分	重量部 (g)
CARDURA E	3375.0 (75.3%)
DOWANOL PMアセテート	387.0
メタクリル酸メチル	135.0 (3%)
アクリル酸	972.0 (21.7%)
DOWANOL PMアセテート	1361.0
過酸化ジ第3ブチル	13.5

【0045】CARDURA E とDOWANOL PMアセテートの第1部分とを適当な反応容器に充填し、窒素雰囲気下で加熱することにより約160℃で還流した。残りの成分を予め混合し、約3時間かけて徐々に反応容器に添加した。この際、反応容器の温度は還流による反応温度に維持した。添加が完了すれば、この反応混合物は酸価が4.6となるまで、156℃にて3時間保持した。得られた反応混合物の固型分は69.1%であった。得られたポリマーの水酸基価は134であり、重量平均分子量は約14,000であった。

【0046】以下の実施例4～7は実施例1～3のポリ

マーとアミノプラスト硬化剤とを用いた透明な塗料組成物の処方を示す。これら塗料組成物は、被覆された基材にクリアコートおよび修復コートとして塗布し、硬化させ、そして硬度、耐溶剤性、耐酸エッチング性、光沢、および像の鮮明度について評価した。

【0047】(実施例4) 実施例1の水酸基含有ポリマーを用いて処方された透明な塗料組成物は以下のようにして調製した。

【0048】

【表4】



成 分	重量部 (g)	樹脂固型分
紫外光安定剤溶液 <sup>1</sup>	21.1	3.0
ブチル化メタクリレート (ブチルアルコール中に固型分66%)	53.0	35
実施例1のポリマー	91.4	64
流動調節剤 <sup>2</sup>	2.3	1.0
ホリフチルアクリレート <sup>3</sup> (キシレン中に固型分62%)	0.65	0.4
エタノール	6.0	—
フェニルジメチルエーテル (イソブチルアルコール中に固型分75%)	0.8	0.6
DC-200 <sup>4</sup> (キシレン中に10重量%)	1.0	0.1

【0049】<sup>1</sup>紫外光安定剤溶液は、10.5重量部の酢酸ヘキシル、5.0重量部の芳香族溶剤混合物（エクソン(Exxon)からAROMATIC 100として入手可能）、2.6重量部の酢酸ブチル、および3.0重量部の紫外光安定剤 TINUVIN 328（チバーガイギー(Ciba-Geigy Corp.)から入手可能）の混合物であった。

<sup>2</sup>米国特許第4,147,688号の実施例IIに従って調製し、2-ヘキソキシエタノールにより1:1の容積比で希釈した。

<sup>3</sup>流動調節剤、Mwは約10,000；Mwは約2,400。

<sup>4</sup>シリコン流体であり、ダウコーニングコーポレーションから入手可能。

【0050】上記成分を示された順序で混合した。低剪

成 分	重量部 (g)	樹脂固型分
紫外光安定剤溶液	21.1	3.0
ブチル化メタクリレート	53.8	35.0
実施例2のポリマー	93.5	65.0
ホリフチルアクリレート	0.75	0.45
エタノール	6.0	—
フェニルジメチルエーテル溶液	6.1	4.6
DC-200	1.0	0.1

【0053】この塗料組成物を、予めカラーークリアトップコートで被覆した基板に修復コートとしてスプレー塗装した。この修復塗膜を180°F(82°C)にて20分間硬化させた。塗膜の性質は以下の表にまとめて示す。

【0054】（実施例6）実施例4の方法により、透明

断混合により透明な塗料組成物が形成された。この組成物を、予め黒色の自動車用トップコート組成物(PPGインダストリーズ, Inc.からUBCN 8555として入手可能である)で被覆した鋼板にスプレー塗装(ウェット・オン・ウェット)した。この複合塗膜を250°F(121°C)にて30分間焼付けし硬化させた。塗膜の性質は以下の表にまとめて示す。

【0051】（実施例5）実施例4の方法により、実施例2の水酸基含有ポリマーを用いて処方された透明な塗料組成物は以下のようにして調製した。

【0052】

【表5】

な塗料組成物は実施例3の水酸基含有ポリマーを用いて以下の成分から処方した。

【0055】

【表6】

成 分	重量部 (g)	樹脂固型分
紫外光安定剤溶液	21.1	3.0
流動調節剤	2.3	1.0
RESIMINE 717 <sup>1</sup> (7-タノール中に固型分84%)	41.6	35.0
実施例3のホリマ	91.4	64.0
ホリマ 7-タノール	0.75	0.45
エタノール	6.0	—
フェニルジメチルホスフェート溶液	0.8	0.6
DC-200	1.0	0.1

【0056】<sup>1</sup>メチロール化メラミン-ホルムアルデヒド濃縮物であり、モンサント Co. から入手可能。

【0057】上記成分を示された順序で混合した。低剪断混合により塗料組成物が形成された。この塗料組成物は、No. 4 Ford cupで測定した粘度が22秒となるまでメチルアミンで希釈した。

【0058】この塗料組成物は、水ベースのブルーメタリック塗料（インペリアルケミカルインダストリーズ（Imperial Chemical Industries）からM979として入手可能）に対して用いた。この生成物は米国特許第4,403,

003号の教示に従って調製した。ベースコートはフラッシュすることにより水を除去した。次いで、クリアコーティングをスプレー塗装し、複合塗膜は250℃にて30分間硬化させた。硬化した塗膜の性質は以下の表にまとめて示す。

20 【0059】（実施例A）塗料処方物ベースは以下の成分の混合物から調製した。

【0060】

【表7】

成 分	重量部 (g)	樹脂固型分
CYMEL 1130 <sup>1</sup>	77.39	77.39
キシレン	187.74	—
TINUVIN 328 <sup>2</sup>	7.20	7.20
TINUVIN 900 <sup>3</sup>	7.20	7.20
流動調節剤	15.35	7.20
CYMEL 1130	162.43	162.43
ホリマ 7-タノール	3.99	2.40
エタノール	28.76	—

【0061】<sup>1</sup>混合メチロール化-エチロール化メラミン-ホルムアルデヒド濃縮物であり、アメリカンシンナミド Co. から入手可能。

<sup>2</sup>置換ベンゾトリアゾール紫外光吸収剤であり、チバールガイギー Corp. から入手可能。

<sup>3</sup>ヒドロキシベンゾトリアゾール紫外光吸収剤であり、チバールガイギー Corp. から入手可能。

【0062】上記成分を示された順序で混合した。低剪断混合により塗料ベースが形成された。

40 【0063】（実施例7）透明な塗料組成物は以下の成分の混合物から処方した。

【0064】

【表8】

17

塗料ベース A	491.06	263.82
実施例 3 のポリマー	340.07	232.61
触媒 <sup>1</sup> (イソブタノール中に固型分 30%)	8.01	2.40
キシレン	20.0	

【0065】<sup>1</sup>ジイソプロパノールアミンで50%中和されたジニルナフタレンジスルホン酸。

【0066】上記成分を混合したところ、低剪断混合により透明な塗料組成物が形成された。この塗料組成物を、予めPPGのUBC 8555で被覆された鋼板にスプレー塗装した。ベースコートは室温でフラッシュし、次いでクリアコートを塗布した。次いで、複合塗膜を121℃にて30分間硬化させた。硬化した塗膜の性質は以下の表にまとめ

成分

塗料ベース A	491.06	263.82
アクリル系ポリマー <sup>1</sup>	332.30	232.61
触媒	8.01	2.40
キシレン	51.71	

【0070】<sup>1</sup>固型分70%のアクリル系ポリマーであって、40%のアクリル酸ヒドロキシプロピル、20%のステレン、19%のアクリル酸ブチル、18.5%のメタクリル酸ブチル、2%のアクリル酸、および0.5%のメタクリル酸メチルから調製され、約2,600のMnと約8,500のMwとを有する。残りの30%は、10重量%のイソブタノール、45重量%のキシレン、および45重量%の混合芳香族溶剤 S

OLVESSO 100 (エクソンから入手可能) を含有する溶媒である。

とめて示す。

10 【0067】以下の比較例は、従来技術による通常のポリマーである水酸基含有アクリル系ポリマーを用いた比較例である。

【0068】(比較例) 透明な塗料組成物は以下の成分の混合物から処方された。

【0069】

【表9】

重量部 (g) 樹脂固型分

【0071】実施例4～7および比較例の各成分を混合して、それぞれ透明な塗料組成物を形成させた。この塗料組成物を、予めPPGのUBC 8555で被覆された鋼板にスプレー塗装した。ベースコートは室温でフラッシュし、次いでクリアコートを塗布した。次いで複合塗膜を121℃にて30分間硬化させた。硬化した塗膜の性質は以下の表にまとめて示す。

【0072】

【表10】

	Tukon硬度 <sup>1</sup>	耐溶剤性 <sup>2</sup>	光沢 <sup>3</sup>	D01 <sup>4</sup>	耐酸エッチング性 <sup>5</sup>	耐湿性 <sup>6</sup> 20度方向の 光沢減少
実施例 4	5.68	100(ss)	87	100	1	0
実施例 5	6.57	100	90	80	1	1.2%
実施例 6	7.64	100	93	80	1	1.2%
実施例 7	5.18	100(ss)	85	80	1	2.5%
比較例	6.76	100	88	80	8	2.3%

【0073】<sup>1</sup>ASTM E-384により測定。

<sup>2</sup>耐溶剤性はアセトンに浸漬した布で普通に手の圧力で前後に摩擦すること(二重摩擦)により測定した。塗膜が基材から剥離するまでの二重摩擦の回数が通常報告される。二重摩擦を100回行った後、試験を終了した(ssはわずかに軟化したことを表す)。

<sup>3</sup>ガードナーインストルメント(Gardner Instrument Co.)

製の20度方向の光沢を測定する光沢計を用いて測定した。

<sup>4</sup>ハンターラボラトリーズ(Hunter Laboratories)製のD01-ConメータD47-6で測定した。

<sup>5</sup>10重量%のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の液滴を硬化した塗膜上に置き、室温にて3 1/2時間にわたり25%の相対湿度に曝露した。評点は1～10の数値で与えられている。評点1は塗膜に全

50

く変化を生じないことを表す。評点10は塗膜が完全に剥離することを表す。

<sup>6</sup>耐湿性は被覆された基材を湿度チェンバー (QCT チェンバー) の天井板として、その塗膜がチェンバーの内側に向くように用いて測定した。このチェンバーは140° F (60℃)に加熱し、被覆板の3~5インチ下には約2インチ (9 cm) レベルの水を置く。

【0074】(実施例9) 実施例1の水酸基含有ポリマーおよびポリイソシアネート硬化剤を用いて処方された透明な塗料組成物は以下のようにして調製された。

【0075】

【表11】

成 分	重量部	固型分
TINUVIN 328	3.0	3.0
メチルイソブチレート	7.0	—
オキソヘキシルアセート	16.0	—
CAB 溶液 <sup>1</sup>	8.0	2.0
BYK 300 <sup>2</sup>	1.0	0.1
TINUVIN 292 <sup>3</sup>	0.5	0.5
実施例1のポリマー	93.1	65.2

【0076】<sup>1</sup>セルロースアセテートブチレート (CAB 55 1-0.2, イーストマンケミカルズ (Eastman Chemicals) から入手可能) の25%溶液。溶媒はメチルイソブチレート/メチルアミルケトン<sup>2</sup>の50/50重量比の溶液。

<sup>2</sup>メチルアミルケトンによる10%シリカ溶液であり、バイクマリンクロッド (Byk-Mallinckrodt) から入手可能。

<sup>3</sup>ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)デカンジオエートであり、チバーガイギー Corp. から入手可能。

【0077】上記成分を示された順序で混合した。低剪断混合により塗料組成物の第1成分が形成された。この塗料組成物にポリイソシアネート硬化剤を以下のように導入した。

【0078】

フロントページの続き

(72)発明者 サミュエル ポーター, ジェイアール, アメリカ合衆国 ペンシルベニア 15065  
ナトロナ ハイッ, エコーウッド ドライブ, ボックス 285エイチ, ルート

【表12】

成 分	重量部	固型分
第1成分	257.2	141.6
メチルイソブチレート	32.6	—
ジブチルスズジラレート <sup>1</sup>	0.7	0.07
DESMODUR N <sup>2</sup>	92.6	65.75

【0079】<sup>1</sup>メチルアミルケトンによる10%溶液。

<sup>2</sup>ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート; メチルアミルケトン中に固型分71%, モベイ (Mobay Corp.) から入手可能。

【0080】上記成分を示された順序で混合した。低剪断混合により透明な塗料組成物が形成された。この組成物を、予めPPGのUBCN 8555で被覆された鋼板にスプレー塗装した。ベースコートは150° F (66℃) にて10分間フラッシュ焼付けを行い、次いでクリアコートを塗布した。この複合塗膜は250° F (121℃) にて30分間加熱することにより硬化させた。

【0081】得られた塗膜はTukon硬度が2より低く軟質であったが、光沢およびDOIの測定値はそれぞれ82および90であり良好であった。硬化した塗膜は、耐酸エッチング性 (値4), 耐溶剤性 (アセトン二重摩擦を100回), および耐湿性 (3.1%の光沢減少) も良好であった。

【0082】

【発明の効果】重合可能な $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸と、5個以上の炭素原子を有するエポキシ化合物との反応により調製される水酸基含有ポリマーが開示されている。このポリマーはフリーラジカルによる有機溶液重合の方法で調製される。この方法でポリマーの合成を行うことにより、すべてのポリマー鎖には多数の水酸基が存在し、そのことにより良好な硬化反応が行われる。このポリマーは固型分の多い塗料組成物における結合剤として有用である。適当な硬化剤と共に用いた場合、得られた塗膜は良好な硬度を有し、光沢および像の鮮明度が高く、良好な耐溶剤性と耐湿性を有し、そして酸エッチングに対して非常に高い耐性を示す。

(72)発明者 ウェイン ホワード ティジャー  
アメリカ合衆国 ペンシルベニア 15068  
ニュー ケンシントン, フォース アベニュー 316